

Process for producing microporous powders and m mbranes

Patent Number: ☐ US4968733
Publication date: 1990-11-06
Inventor(s): MUELLER HEINZ-JOACHIM (DE); WECHS FRIEDBERT (DE)
Applicant(s):: AKZO NV (NL)
Requested Patent: ☐ JP2263844
Application Number: US19890401854 19890901
Priority Number(s): DE19883829766 19880901
IPC Classification: C08J9/28
EC Classification: B01D67/00F10, B01D67/00H10D, B01D71/68, C08J3/14, C08J9/28
Equivalents: AU4099789, AU617213, ☐ DE3829766, ☐ EP0357021, A3, B1, ES2046410T, JP2907883B2

Abstract

A process produces microporous powders or shaped articles, in particular membranes in the form of flat films, tubular films or hollow fibers, which may be used for controlled release of an active compound, for dialysis, gas separation, ultrafiltration or microfiltration, from polyvinylidene fluoride and/or polyphenylene sulfide and/or polysulfone and/or polyacrylonitrile and/or ethylene/vinyl alcohol copolymer and/or ethylene/chlorotrifluoroethylene copolymer and/or polyethersulfone and/or polyetherimide and/or polymethyl methacrylate and/or polycarbonate and/or cellulose triacetate. The process utilizes phase separation by means of thermally induced triggering or triggering induced by a non-solvent of a solution of the polymer in a mixture containing epsilon -caprolactam as the essential dissolving constituent. The solution may be formed before the phase separation is triggered.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Atty Dock. No: 5868-017
Serial No.:
Reference: AE

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-263844

⑬ Int. Cl.³

C 08 J 9/28
B 01 D 61/14
67/00

識別記号

庁内整理番号

8517-4F
8014-4D
7824-4D※

⑭ 公開 平成2年(1990)10月26日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全10頁)

⑮ 発明の名称 微孔性粉末または成形体の製造方法、限外ないし精密濾過の方法及び作用物質放出の規制方法

⑯ 特 願 平1-224747

⑰ 出 願 平1(1989)9月1日

優先権主張 ⑱ 1988年9月1日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3829766.3

㉑ 発 明 者 フリートベルト・ヴェーグス ドイツ連邦共和国ヴェルト・バイエルンシュトゥラーセ 26

㉒ 発 明 者 ハインツ・ヨアヒム・ミュラー ドイツ連邦共和国ヴェルト・ザングト・マルチン・シュトゥラーセ 2

㉓ 出 願 人 アクゾ・エヌ・ヴェー オランダ国アルンヘム・ヴェルバーヴェーク 76

㉔ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

微孔性粉末または成形体の製造方法、限外ないし精密濾過の方法及び作用物質放出の規制方法

2 特許請求の範囲

1. ポリフッ化ビニリデン及び／またはポリフエニレンスルフィド及び／またはポリスルホン及び／またはポリアクリルニトリル及び／またはエタレンビニルアルコール共重合体及び／またはエタレン・クロロトリフルオロエタレン共重合体及び／またはポリエーテルスルホン及び／またはポリエーテルイミド及び／またはポリメチルメタクリレート及び／またはポリカーボネート及び／またはセルローストリアセテートから熱誘導または非溶媒誘導リリースを用いた相分離法による微孔性粉末または成形体の製造法において、おもに溶かす成分としてε-カプロラクタムを含む混合物でポリマーの溶液を製造し、該溶液を以

形して相分離を起すことを特徴とする微孔性粉末または成形体の製造方法。

2. 前記混合物がε-カプロラクタム少なくとも10重量%を含む請求項1記載の製造方法。
3. 前記混合物がε-カプロラクタム20-65重量%を含む請求項2記載の製造方法。
4. 前記ポリマーの溶解を60-240℃の温度で行う請求項1から3までのいずれか1項記載の製造方法。
5. 固相への移行が過冷却後自動的に前記溶剤混合物の結晶化により行う請求項1から4までのいずれか1項記載の製造方法。
6. 前記相分離を非溶媒浴中で凝固により開始させる請求項1から4までのいずれか1項記載の製造方法。
7. 請求項1から6までのいずれか1項記載に基づき膜を製造する方法において、ε-カプロラクタム、潜在性溶剤及び非溶媒、場合により酸化剤及び助剤よりなり、かつ高温で前記ポリマーと均一な相を生成し、この均一な

相は低温に冷却後は二つの別々の液相を生成する、溶液混合物を使用し、ポリマー及び溶液混合物からなる前記均一相を、ポリマーを固化し隔膜にする前に、先ず二つの液相への分離が生じるように冷却することを特徴とする膜の製造方法。

8. 請求項1から7までのいずれか1項記載の方法による膜を使用することを特徴とする透析の方法。
9. 請求項1から7までのいずれか1項記載の方法による膜を使用することを特徴とするガス分離の方法。
10. 請求項1から7までのいずれか1項記載の方法による膜を使用することを特徴とする、限外または精密濾過の方法。
11. 請求項1から7までのいずれか1項記載の方法による画つき得られた微孔性粉末または成形体を使用することをよりなる作用物質放出の規制方法。

3 発明の詳細な説明

からの固体隔膜が考えられるが、この場合は一般に、これらの製造には、またフィルム製造にも使用される前記ポリマーが適していることから出発すべきである。

フィルムはその使用目的に相応してガスまたは液体に対しては不透過性であるべきであるが、一方隔膜は隔膜を介して分離されている相の間の物質交換を可能にする。この浸透性に関する要求は、浸透、透析、限外濾過、電気透析等のように夫々の物質交換形式に従つて異なる。

隔膜生成は種々の方法で行うことができる。最も多くはそれは適当な溶剤中のポリマー溶液を介して行われる。

其の際膜生成には蒸発または沈澱剤に浸す(相分離)。また適切な系では相分離は冷却によつても行うことができ、其の際先ず溶剤濃厚液相及び溶剤希薄液相が生成し、これからさらに冷却することによって該溶剤希薄液相が固化する(西ドイツ国特許出願公開第2737745号及び同第2833493号明細書)。

〔産業上の利用分野〕

本発明はポリフッ化ビニリデン及び/またはポリフエニレンスルフィド及び/またはポリスルホン及び/またはポリアクリルニトリル及び/またはエチレンビニルアルコール共重合体及び/またはエチレン・クロロトリフルオールエチレン共重合体及び/またはポリエーテルスルホン及び/またはポリエーテルイミド及び/またはポリメタルメタクリレート及び/またはポリカーボネート及び/またはセルローストリアセテートから熱誘導または非熱誘導リリースを用いた相分離法による微孔性粉末または成形体、特に平面フィルム、チューブ状フィルムまたは中空繊維の形の膜製造法に関する。

〔従来の技術〕

液相または気相を互に分離し、その際交換過程を可能にする分離壁を隔膜と称し、この場合これ自身は分離すべき相とは別の物質から構成される独特な相である。隔膜は液状または固体であつてよい。本発明の範囲では合成ポリマー

西ドイツ国特許第3327638号による多孔を有する成形体の製造方法ではポリアミド-6、ε-カプロラクタム及びポリエチレングリコール300からの混合物から多孔性ポリアミド-6中空繊維がすでに製造された。該成形は210°Cのノズル温度で行われた。紡糸液は均一で十分な粘性であつて、このためU字形冷却管に押出され、その中で、該ポリマー混合物が凝固の始まる時点まで、すなわち形状安定性開始まで受ける機械的荷重が僅少に保たれる。

Loeb-Sourirajan法の場合はポリマー溶液注入後溶剤の成分を先ず蒸発させその後該ポリマーは非溶媒中に該溶液を浸すことにより固化される。従つてこのためには低沸点溶剤が必要である。公知の隔膜生成反応用溶剤としては一般に、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジオキサソラン、アセトン、トリエタノールホスフェート等のような非プロトン性溶媒または例えば酢酸または乳酸のような酸が使用され

る。

ポリマー溶液の適切な組成によつて考慮した物質交換形に対し所望の膜形が得られる。

〔発明が解決しようとする課題〕

従つて本発明の課題は膜生成にできるだけ一般的に使用でき、十分に使い易い溶剤を見出すことであつた。また該溶剤はこれまで適当な方法ではまだ溶けない隔膜生成用ポリマーを溶解し、並びに、ポリフッ化ビニリデン及び／またはポリフエニレンスルフィド及び／またはポリスルホン及び／またはポリアクリルニトリル及び／またはエチレンビニルアルコール共重合体及び／またはエチレン・クロトリフルオロエチレン共重合体及び／またはポリエーテルスルホン及び／またはポリエーテルイミド及び／またはポリメタルメタクリレート及び／またはポリカーボネート及び／またはセルローストリアセテートから熱誘導または非熱誘導リリースを用いた相分離法による微孔性粉末または成形体特に平面フィルム、チューブ状フィルムまた

ε-カプロラクタムは、温度260～270℃で水の存在で開環してポリアミド-6へ重付加することを除けば、酸素排除下では熱的に安定である。ポリアミド-6用のモノマーとしてのその用途からε-カプロラクタムの特性は良く知られている。同様に水溶液からε-カプロラクタムの回収も良く知られている。

ε-カプロラクタムは殆ど毒性のない物質である。ε-カプロラクタムを取扱う場合激しい刺激による苦痛及びε-カプロラクタム粉末による可能性ある粘膜刺激を除いては反復の作用であつても何ら健康障害はないと見られている。良好な溶解度のためにε-カプロラクタムで生成した膜から残部は場合によつては完全に除去できる。

さらに溶液の成分としては潜在溶剤、濃化剤、非溶媒及び助剤の成分が問題になる。潜在溶剤とは本発明の範囲では隔膜を生成するポリマーをたたく溶かさないかまたは高温では溶かすような物質であると解されるべきである。この

は中空繊維の形の膜製造法を使用することも可能にした。

〔課題を解決するための手段〕

前記課題は本発明により、おもに溶かす成分としてε-カプロラクタムを含む混合物にポリマーを溶解し、該溶液を成形して相分離を開始せしむることにより合成ポリマーより膜を製造する方法によつて解決される。

前記ポリマーはコポリマーまたは前記記載のポリマーの混合物であつてもよい。

ε-カプロラクタムは約70℃で溶解する吸湿性の、268.5℃の沸点(標準圧)を有する物質である。これは水や、例えばトルエン、イソプロパノール、グリセリン、ポリエチレングリコール、ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、アセチルアセテート、メチルエチルケトン、またはシクロヘキサンのような数多くの有機溶剤によく溶ける。これは大工業的にかなり広い範囲で製造されポリアミド-6-ポリマー用モノマーを生成しこのため割安で使い易い。

ような潜在溶剤の例はブチロラクトンまたはプロピレンカーボネート、ポリアルキレングリコールであり、この場合これらは夫々のポリマーの種類により異なる効果がある。

潜在溶剤の量は使用されるポリマー及び目標とする隔膜形式に依る。溶液混合物に関してのその成分は80重量%までになり得る。

濃化剤とは溶液の粘度を高めるような物質である。ここで考慮された溶液での濃化剤に対する例はポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステルで、この場合これらは最高で10重量%の量で添加される。

本発明の範囲内での非溶媒は各ポリマーの種類に従つて例えば水、グリセリン、トリアセタン、エチルラクトレート、ジオクチルアジベート、ヒマシ油及びポリエチレングリコールである。これらは溶液混合物にたかだか、なおポリマーと均一な混合物を生成するような量で加えられる。

本発明の範囲内での助剤は常用の安定剤、核形成剤、ピグメント及び其の他である。その成分は溶液混合物の1重量%を上回らない。

有利にはポリマーの溶解は温度60-240℃で行う。

有利には、 ϵ -カプロラクタム20-65重量%を含む溶液混合物を使用し、溶解する。

中空繊維の中空の形成には一般の場合普通の内部液体を使用する。また該内部液体の各選択に従つてこれは本発明の場合に内壁に近接する帯域の構造にも影響を及ぼす可能性がある。その際加工温度、溶媒-非溶媒特性及び溶剤混合物との混合性は重大な役割を演ずる。

本発明の場合には、非溶媒蒸気で強く濡された昇気室中で成形された溶液を固相に移行させることが可能である。

この他に本発明の構成では、十分な滞留時間の際には過冷却溶剤混合物の自発的結晶化により固相への移行を起すことも可能である。

固相への移行は一般には非溶媒浴中で成形さ

アミン、炭化水素、アルデヒド、ケトン、ニトリル、ニトロベンゼン、アルコール、フェノール、他の有機溶剤及び無機塩の水溶液に対して耐久性がある。200℃上部で始めてポリフェニレンスルフィドは例えば1-クロルナフタリンに溶ける。ポリフェニレンスルフィドは約260℃までの熱的負荷に対し安定である。

極端な化学的及び/または熱的負荷が生じる場なら何処でもポリフェニレンスルフィドは有利に使用される。

化学的及び熱的耐久性が問題になる他の場合には、ポリマーがポリスルホンである、本発明により製造された隔膜が使用できる。この場合に特にポリエーテルスルホンが非常に有利なポリマーである。さらに化学的に特に安定な、本発明による方法に適したポリマーはポリフッ化ビニリデン及びエチレン-クロルトリフルオルエチレンコポリマーである。

また本発明の対象は合成ポリマーからの本発明による隔膜を使用する限外濾過及び精密濾過

れた溶液の凝固によつて行われる。さらに本発明の構成では固相への移行は非溶媒浴中での凝固によつて行われ、この際溶液の温度及び非溶媒の温度は40-60℃である。

本発明の特別の実施態様では固相への移行は次のように行う。すなわち、 ϵ -カプロラクタム、潜在溶剤及び非溶媒、場合により濃化剤及び助剤からなり、高温ではポリマーと共に均一な相を生成し、この均一な相は低温に冷却後は二つの別々の液相を生成する溶液を使用し、かつポリマー及び溶液混合物からなる前記均一相を、膜へのポリマーの固化を行う前に、先ず二つの液相に分解するように冷却することにより行う。

ポリフェニレンスルフィドから微孔性粉末及び成形体はこれまでポリマーの難溶性のため製造することはできなかつた。本発明による方法は今や微孔性ポリフェニレンスルフィド製品の製造も可能とする。ポリフェニレンスルフィドはたいいていの有機及び無機酸、アルカリ水溶液、

の方法である。限外濾過及び精密濾過は一定粒子の分離のための加圧式隔膜濾過に関する。限外濾過及び精密濾過のために文献に挙げられる粒度範囲は十分にカバーされる。ロバート E. ケスティング (Robert E. Kesting) 著 "Synthetic Polymeric Membranes" (1971) Fig. 1.2 には隔膜分離法がそれに属する粒子の大きさと共に記載されている。これによれば限外濾過に対する範囲としては粒度は約0.003 μm から10 μm までで、精密濾過に対しては約0.03 μm から約20 μm までが該当する。

本発明による膜はその密度のポリマーにより、それが毒性に係わる物質を溶剤混合物に含んでいない限りは、食品分野に使用することができる。

本発明により製造された微孔性粉末及び成形体は有利に規制作用物質放出(規制放出)に使用される。

〔実施例〕

本発明を以下の実施例にもとづき詳細に説明

する。

实施例 1

市販のポリエーテルスルホン (Victrex
S 200 ICI 社) 15 重量部及びカプロラクタ
ム／ブテロラクトン／グリセリン重量比
45.87 : 45.87 : 8.26 からなる混合物
77.5 重量部ならびに硬化剤ポリビニルピロリ
ドン 7.51 重量部から約 110℃ で均一な粘性
の溶液を生成した (約 28 PaS / 20℃)。

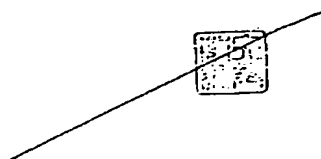
ガス抜き及び紡糸温度40℃に冷却の後この
溶液から中空纖維ノズルを使用して液状の内部
充填剤を使用して種々の壁厚を有する中空纖維
を押出成形し、直に温度40℃に温度調節した
水浴中で固化した。水浴中で約10~15秒の
滯留時間の後中空纖維は安定した。母剤の抽出
は80℃の温水で洗滌して行つた。約50℃で
の乾燥の前にイソプロピルアルコールで抽出を
行つた。

種々の毛管寸法の顕像鏡的検査によれば、全ての変更形において膜の外側で太さ約50～

1.0 Q_{max} の細孔の外側に向つて開いた構造で、これは膜の中心に向つて増加する大きい孔の組織に移行することが示された。中空内面に対しては空腔は再び密になり、開放孔の内部表面を形成していた。

第1図は得た膜の走査形電子顕微鏡写真で、Aは該膜の切断面(×350)、Bは該膜の内壁表面(×5000)、Cは該膜の外壁表面(×5000)、Dは該膜の内部(×5000)、Eは該膜の外部(×5000)を示す。

表1には種々の壁厚を有する種々の中空繊維の透過率を対照させてある。



实施例 2

実施例 1 に使用したポリエーテルスルホン
1.1.2.5 重量部及び市販のスルホン化したポリ
エーテルスルホン 3.7.5 重量部からの混合物を
カプロラクタム／ブチラクトン／グリセリン
(重量比 4.8 : 4.8 : 6) に溶かした。その他
は実施例 1 に記載の方法により製造した中空繊
維は直ぐに水にぬれるものであつた。これらは
例えばアルコールで親水性化することなく水性
または他の親水性媒体の通過に使用することが
できる。

实施例 3

実施例 1 により製造したポリマー溶液を塗面
でリバースロールコーター (Reverse - Roll -
Coater) を使用して支持帯上に塗布し直接
50℃の温い水浴中で固化した。できた平面状
膜を水中で洗滌し 90 ~ 40℃で乾燥した。

前記水にぬれ得る平面状態は次の試験値を示した。

膜厚さ

0.1 5 mm

表 1				
内径 1 mm の中空繊維				
寸 法		壁 厚	大 孔 徑	水 透 過 率
d ₁	d ₂	mm	μm	ℓ/m ² ·h·bar
A 1.0	/ 1.28	0.14	~ 0.2	5972
B 1.0	/ 1.43	0.215	~ 0.2	5532
C 1.0	/ 1.51	0.255	~ 0.25	4805
D 1.0	/ 1.56	0.28	~ 0.2	4362
E 1.0	/ 1.78	0.39	~ 0.3	4572
F 1.0	/ 1.90	0.45	~ 0.2	4000
G 1.0	/ 2.18	0.59	~ 0.2	4000
H 1.0	/ 2.34	0.67	~ 0.3	4452

透過率(イソプロピルアルコール)

$6.5 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{分} \cdot \text{パール}$

透過率(水) 約 $8000 \text{ g/m}^2 \cdot \text{時間} \cdot \text{パール}$

実施例4

市販のポリエーテルスルホンを実施例1に掲げた溶液混合物に溶かし17重量%の溶液とし、外径1mm及び壁厚0.2を有する中空繊維に成形した。得られた、機械的に非常に安定な中空繊維は最大孔径 $0.25 \mu\text{m}$ で水透過率は $4000 \text{ g/m}^2 \cdot \text{時間} \cdot \text{パール}$ であつた。

実施例5

硬化剤8.2%を添加したカプロラクタム17重量部及びプロピレンカーボネート82.5重量部中の15重量%のポリエーテルスルホン溶液を中空繊維に紡糸した。前記比較的僅少のカプロラクタム成分は繊維の非常に緩慢な安定化を引き起した。約1分の滞留時間の後、初めて該中空繊維は水で抽出できる程度に固化した。

膜断面に非対称構造を有する水透過膜ができた。その透過率は $5000 \text{ g/m}^2 \cdot \text{時間} \cdot \text{パール}$

141°C 及びポリマー富化相の凝固温度 90°C をつきとめることができた。該溶液の大部分は細い管に成形した。高いイソプロピルアルコールを使用して抽出の後最大孔径 $0.60 \mu\text{m}$ でイソプロピルアルコールに対し良好な透過性を有する、開放孔の、多孔性成形体が生成した。

実施例8

連続運転する混合装置中で加圧下(3パール)に分子量 $434 \cdot 10^3$ を有するポリフッ化ビニリデンからのポリマー溶解物を実施例7による溶剤混合物に約 185°C で溶解した。該27重量%の溶液を中空繊維ノズルに導入し液状内部充填物を使用して中空繊維膜を成形し水浴(20°C)中で冷却した。熱誘導相分離により該ポリマー濃厚相の相分離温度及び凝固温度を下回るに従い膜が固化しイソプロピルアルコールで抽出することができた。

内径 1.00 mm 及び壁厚 0.25 mm の寸法のこうして製造した中空繊維は開放孔の表面であつた。最大孔径は $0.47 \mu\text{m}$ であつた。透過率(イソ

プロピルアルコールによる)は $6.5 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{分} \cdot \text{パール}$ であつた。得られた膜の走査形電子顕微鏡写真を第2図に示し、Aは該膜の切断面($\times 390$)、Bは該膜の非対称構造($\times 5000$)、Cは該膜の非対称構造($\times 5000$)を示す。

実施例6

冷いガラス板の上にカプロラクタム66.75重量部、ブチロラクトン21.25重量部及びグリセリン11重量部に溶かしたポリエーテルスルホン15重量部からなる約 40°C の濃い溶液を塗布した。該溶液を冷却する間に該溶剤は結晶しかくして生成した膜を安定させた。水を使用して抽出した後開放孔の、透過性膜が生成した。

実施例7

加熱できる攪拌槽中で分子量 $226 \cdot 10^3$ (KYNAR 700)を有するポリフッ化ビニリデン(PVDF)22.5重量%をカプロラクタム、ブチロラクトン及びジオクチルアジベート(重量比 $18.75:18.75:62.5$)からなる溶剤混合物に温度約 165°C で均一に溶かした。該溶液の一部を冷却することにより相分離温度

プロピルアルコールによる)は $6.5 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{分} \cdot \text{パール}$ であつた。

実施例9

エチレン含有量29モル% (密度 1.21 g/cm^3)を有するエチレン-ビニルアルコール共重合体(Soarnol DT)20重量部及びカプロラクタム36重量部ならびに分子量600のポリエチレングリコール44重量部を約 180°C で溶解した。 160°C に調整した該溶液をドクタで支持基材上に塗布し水浴中で冷却した。該溶液のポリマー富化相の相分離または凝固温度は 140°C または 115°C であつた。

60°C の温水及びイソプロピルアルコールで抽出ならびに引き続いての乾燥の後水にぬれる、開放孔の平面状態を得ることができた。

顕微鏡による試験では一様な、膜断面にわたつておつかな非対称の多孔構造が見られた。

実施例10

120°C でカプロラクタム60重量部及びプロピレンカーボネート40重量部中のポリエー

テリミド (Utem 1000) の15重量の
溶液 (約200℃で溶解) を平面状態に成形し
た。相分離温度 (約90℃) を下回るに従い水
で該膜が凝固し、引き続いて抽出することがで
きた。アルコールで直ぐに透過しぬれることの
できる、非常に透過性の構造が生成した。

実施例 11

カプロラクタム、ブチロラクトン、及びグリ
セリン (重量比 47:47:6) からの溶剤混
合物にポリスルホン (Ultrason 200) 15
重量部を攪拌槽中で150℃で溶解した。冷却
及びガス抜き後室温で澄明な、うす黄色の、粘
稠な溶液が生成した。リバーロールコーター
で該溶液を支持基材上に塗布し平面状態を水中
で凝固させた。生成した該膜は抽出後精密濾過
のための孔径を持つ開放孔構造を示した。

実施例 12

カプロラクタム/ブチロラクトン (重量比 2
: 1) 中のポリエチレンテレフタレート (相対
粘度 1.63) の180℃で製造した20重量部

の抽出の後開放孔の膜を得た。該ポリマーの剛
性で僅かの伸びで膜になつた。

実施例 15 (ポリカーボネート粉末)

ポリカーボネート17重量部 (Bayer 社
Type SCL 2579/3) を130°でカプロ
ラクタムに溶解した。該溶液を攪拌しながら溶
剤の結晶温度約70°にほぼ冷却して温水に入
れ高速回転撹拌機で生成した膜粒子を抽出した。
水中で抽出の後多孔性の粉末を得た。これは作
用物質を付着させた後は規制作用物質放出 (規
制放出) に特に通している。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例1により製造した中
空繊維切断面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真
及び第2図は実施例5の中空繊維切断面の粒子
構造を示す電子顕微鏡写真である。

の溶液をガラス板上に塗布し水中で固化した。
約155℃で均一な溶液の相分離が観測できた。
イソプロピルアルコール中で抽出の後開放孔の、
透過性の安定した膜が得られた。

実施例 13

ガラスフラスコにポリアクリロニトリル粉末
16重量部、カプロラクタム42重量部及びブ
チロラクトン42重量部を秤り取つた。撹拌下
に約80~100℃で均一な、粘性な溶液が生
成し、これを冷却の際約35~40℃で相分離
によつて凝固した。平面状態の成形は約60℃
で行つた。溶液の凝固及び水で溶剤を抽出した
後には多孔性膜が生成した。

実施例 14

約120℃でカプロラクタム76重量部及び
ヒマン油24重量部中の17重量部のポリメタ
ルメタクリレート溶液 (形式 PMMA-HW 55)
をガラス板上に塗布し水で固化した (該溶液の相
分離温度 90℃; ポリマー濃厚相の凝固温度
60℃)。水及びプロピルアルコール中で溶剤



C 外表面 5000:1



D 内部 5000:1

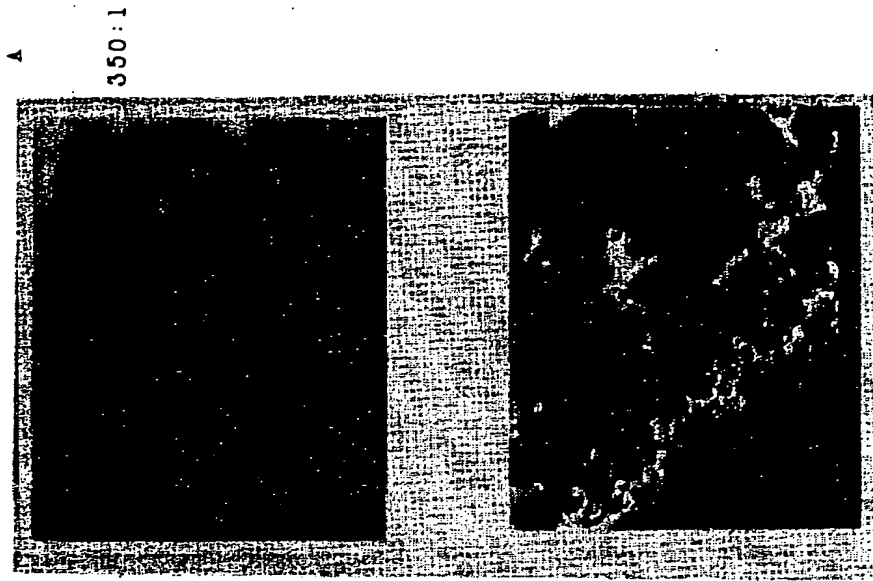
代理人 井理士 矢野 敬雄



図面の浄書(内容に変更なし)

第1図 (1)

切断面



B 内壁表面 5000:1

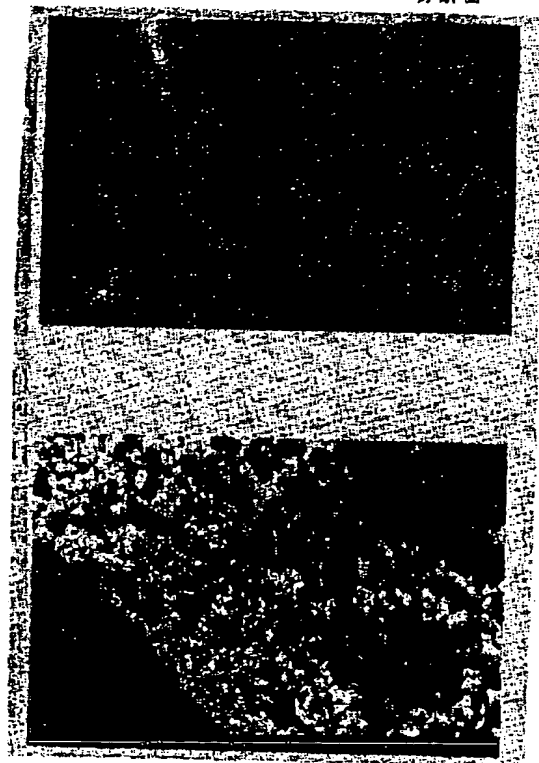
第1図 (3)



E 外部 5000:1

第2図 (1)

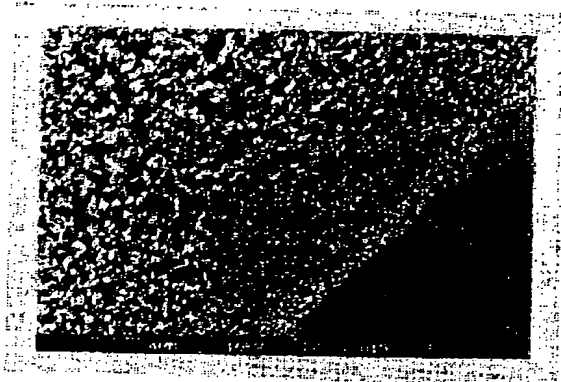
切断面



A 390:1

B

第 2 図 (2)



非対称構造 5000:1

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. 3

B 01 D 71/16
71/32
71/34
71/38
71/40
71/50
71/64
71/66
71/68
D 01 D 5/24
D 01 F 6/76
6/78
6/94

識別記号

庁内整理番号

A

7824-4D
7824-4D
7824-4D
7824-4D
7824-4D
7824-4D
7824-4D
7824-4D
7824-4D
8521-4L
6791-4L
6791-4L
6791-4L

手 続 補 正 書 (方式)

平成 2 年 1 月 24 日

特 許 庁 長 官 殿

1. 事件の表示

平成 1 年 特許願 第 224747 号

2. 発明の名称

微孔性粉末または成形体の製造方法、限外ないし
精密濾過の方法及び作用物質放出の規制方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 アクゾ・エヌ・ヴェー

4. 代 理 人

住所 〒100 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号

新東京ビルディング553号 電話(216)5031-5番

氏名 (6191) 弁理士 矢 野 敏 雄



5. 補正命令の日付

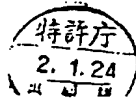
平成 1 年 12 月 26 日 (発送日)

6. 補正の対象

図 面

7. 補正の内容

別紙の通り
但し図面の淨書(内容に変更なし)



方式 (特)